

明 細 書

2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレンの製造方法

5

技術分野

本発明は、2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレンの製造方法に関する。

背景技術

10 2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレン（以下「HHTP」ともいう）は、ディスコティック液晶を始めとする機能性有機材料の原料として有用な化合物である。

従来、HHTPは、遷移金属化合物（塩化第二鉄等）を用いてカテコールを三量化してHHTP遷移金属錯体及び／又はキノン体とし、これを還元処理する方法等により製造されている（例えば、特開平9-118642号公報）。

15 しかしながら、この方法では、高純度のHHTPを製造することは容易でないため過度の精製工程が必要であり、しかも、得られるHHTPは、外観が黒くなるため機能性有機材料として所望の性質が得られないという大きな問題があった。さらに、この方法は、塩化第二鉄等の危険で環境にも有害な遷移金属化合物を大量に使用することから、反応後の処理も工業的に多大な労力と資源とを必要とする問題があった。

発明の開示

25 上記したように、従来のカテコールと金属酸化剤からHHTPを製造する方法では、高純度でHHTPを製造することは困難であるなどの問題点を有していた。本発明は、これらの問題点を解決し得る、簡便で効率的な高純度のHHTPの工業的製造法を提供することを目的とする。

本発明は、上記の課題を解決すべくカテコールの酸化三量化の可能性について種々の酸化剤の検討を行った結果、過酸化物を用いると簡便かつ効率的に高純度

HHTPを製造できることを見出した。かかる知見に基づき、さらに研究を重ねた結果本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、下記のHHTPの製造方法に関する。

- 項1. カテコールと過酸化物を反応させることを特徴とする2, 3, 6, 7,
5 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレンの製造方法。
- 項2. 過酸化物が過硫酸塩である項1に記載の製造方法。
- 項3. 過酸化物が過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム及び過硫酸アンモニウム
からなる群より選ばれる少なくとも1種である項1に記載の製造方法。
- 項4. 過酸化物が過硫酸アンモニウムである項1に記載の製造方法。
- 10 項5. 過酸化物が過酸化水素である項1に記載の製造方法。
- 項6. カテコール1モルに対し、過酸化物を0.5～10モル使用する項1に
記載の製造方法。
- 項7. カテコール1モルに対し、過硫酸塩を0.5～10モル使用する項2に
記載の製造方法。
- 15 項8. 酸の存在下で反応させる項1～7のいずれかに記載の製造方法。
- 項9. 使用する酸が硫酸又は過塩素酸である項8に記載の製造方法。
- 項10. 使用する酸が50～80重量%硫酸又は50～80重量%過塩素酸水
溶液である項8に記載の製造方法。
- 本発明は、さらに以下の態様を包含する。
- 20 項11. 過酸化物が30～65重量%の過酸化水素水である項1に記載の製造
方法。
- 項12. カテコールと過酸化物を反応させた後、吸着剤を用いて処理する項1
に記載の製造方法。
- 項13. カテコールと過酸化物を反応させた後、吸着剤を用いて処理し、さら
25 に水及びアセトンを含む溶媒を用いて2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒド
ロキシトリフェニレンを析出させる項1に記載の製造方法。
- 項14. 生成物が2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニ
レンの溶媒和物である項1～13のいずれかに記載の製造方法。

発明の詳細な記述

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明は、カテコールと過酸化物を反応させることを特徴とする2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレンの製造方法に係る。

- 5 過酸化物としては、過硫酸塩、過酸化水素等を挙げることができる。

過硫酸塩としては、例えば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等が挙げられ、特に、過硫酸アンモニウムが好適である。過硫酸塩の使用量は、カテコール1モルに対して通常0.5～10モル、好ましくは0.8～3モル、より好ましくは0.9～2モルの範囲で使用される。

- 10 過酸化水素としては、高純度過酸化水素、過酸化水素の水溶液、過酸化水素のエーテル溶液等が使用可能であるが、取り扱い上の安全性や工業的入手の容易さを考慮すると、30～65重量%、特に30～60重量%の過酸化水素の水溶液が好ましい。過酸化水素の使用量は、カテコール1モルに対して通常0.5～10モル、好ましくは0.8～3モル、より好ましくは0.9～2モルの範囲で使用される。
- 15

なお、過酸化物のうち、HHTPの収率の点から、過酸化水素よりも過硫酸塩を用いる方が好ましい。

- 本反応において、溶媒を使用するのが好ましい。溶媒としては、例えば、水；メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール等のアルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン溶媒；THF、1,4-ジオキサン等のエーテル系溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン系溶媒；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル系溶媒；DMFやDMSO等の非プロトン性有機極性溶媒等を挙げることができる。
- 20
- 中でも、水、水と他の溶媒との混合溶媒などの水を含有する溶媒が好ましく、特に水が好ましい。なお、溶媒の使用量については、カテコールを必ずしも完全に溶解させる程は必要ではなく、カテコールが若干溶解する程度の量でも反応は進行する。
- 25

本反応においては、さらに有機酸、無機酸等の酸を反応系に存在させるのが好

ましい。有機酸としては、酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸等の有機カルボン酸を挙げることができ、無機酸としては、硫酸、塩酸、硝酸、過塩素酸、リン酸等の鉱酸を挙げることができる。有機酸はそのまま或いは水溶液の形態で、無機酸は水溶液の形態で使用することができ、無機酸の水溶液が好適である。特に、50～80重量%硫酸や50～80重量%過塩素酸の水溶液が好適である。有機酸又は無機酸の使用量は、カテコール1モルに対して1～100モル、好ましくは3～50モルの範囲で使用すればよい。

また、これら有機酸自身、有機酸の水溶液、又は無機酸の水溶液を反応溶媒として使用することができる。

10 本反応において、必要に応じて触媒を使用することができる。触媒としては、 $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ のようなルイス酸触媒；ドデシル硫酸ナトリウム、テトラブチルアンモニウムハライド等の相間移動触媒等が挙げられる。触媒の使用量は通常、カテコール1モルに対して0.001～0.5モル程度とすればよい。

本反応は、カテコールと過酸化物を混合し、好ましくは反応溶媒及び／又は酸を加えて、公知の機械的攪拌や超音波の照射等により行う。溶媒としては、カテコールもしくは過硫酸塩が若干でも溶解する溶媒を用いることが望ましい。また、反応は、通常大気圧程度で、大気雰囲気下で実施することができる。反応温度は、通常-30℃から溶媒の還流温度で行われるが、好ましくは室温付近（例えば、10～30℃程度）で反応を行う。反応時間は、上記の過酸化物の使用量、反応溶媒、反応温度等にもよるが、通常1～20時間程度で完了する。

後処理は反応液から未反応原料、副生成物、溶媒などの夾雑物を抽出、蒸留、洗浄、濃縮、沈殿、濾過、乾燥などの常法により除去した後、吸着、溶離、蒸留、沈殿、析出、クロマトグラフィーなど常法の後処理方法を組み合わせて単離することが出来る。

25 特に、工業的スケールで実施する場合には、反応終了後に沈殿物を濾過し、反応液中の副生成物等を吸着剤で除去した後、所定の溶媒（例えば、水、アセトン等）によりHHTPを析出させる方法が好適に採用される。使用される吸着剤としては、活性炭、シリカゲル、活性アルミナ、活性白土、モレキュラーシーブス及び高分子吸着剤から選ばれる1種又は2種以上である。

バッチ式で吸着剤処理する場合、吸着剤の使用量は特に制限されないが、例えば、生成するHHTP 100重量部に対し、通常1～50重量部、好ましくは2～25重量部、より好ましくは5～20重量部である。

また、カラムに吸着剤を充填して連続的に処理する場合、吸着剤の使用量に制限はなく、カラム操作に支障のない量の充填剤でカラムを作製し、所定の溶剤を用いて溶出処理を行う。吸着能が低下した時点で吸着剤を交換或いは再生すればよい。

なお、HHTPは無水物として得ることもできるが、採用する後処理工程に応じてHHTPが溶媒和された形態、例えば、HHTP・水和物（例えば、HHTP・1H₂O）、HHTPとアセトンの溶媒和物などとして得ることも可能である。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明を実施例を掲げて一層明らかにするが、これに限定されるものではない。

各実施例で得られたHHTPの純度は、下記条件の高速液体クロマトグラフィー（HPLC）で測定した。

カラム：TOSOH TSK-GEL ODS-80TS（東ソー株式会社製）
4.6×150mm

移動相：メタノール／水（H₃PO₄：0.5モル／L、NaH₂PO₄：0.5モル／L）

流速：1.0ml／分

実施例1

カテコール16.5g（0.15モル）を、70重量％硫酸水溶液50mlに分散し、これに過硫酸アンモニウム34.2g（0.15モル）を加えた。室温で7時間攪拌した後沈殿を濾別、水洗した。この沈殿物にアセトン300ml、活性炭1.5gを加え室温で30分攪拌した後、不溶物を濾別した。ろ液にイオン交換水300mlを加え、常圧下（101.3kPa）、留去温度（56～100℃）の条件で、アセトンを留去した。得られた沈殿物を濾取、減圧乾燥することによりHHTPの結晶14.2g（収率83.1％、純度＞99％）を得た。

実施例 2

過硫酸アンモニウム 68.4 g (0.30 モル) を用い、60 重量% 過塩素酸水溶液 250 ml を用いたこと以外、実施例 1 と同様の条件で反応及び後処理を行うことにより、HHTP の結晶 (収率 72.6 %、純度 > 99 %) を得た。

5 実施例 3

過硫酸アンモニウム 68.4 g (0.30 モル) を用い、60 重量% 過塩素酸水溶液 125 ml 及びジクロロエタン 125 ml を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の条件で反応及び後処理を行うことにより、HHTP の結晶 (純度 > 99 %) を得た。

10 実施例 4

60 重量% 過酸化水素水 8.5 g (0.15 モル) を用い、70 重量% 硫酸 100 ml を用いて 3 時間反応したこと以外は、実施例 1 と同様の条件で反応及び後処理を行うことにより、HHTP の結晶 (純度 > 99 %) を得た。

実施例 5

15 31 重量% 過酸化水素水 16.5 g (0.15 モル) を用い、70 重量% 硫酸 100 ml を用いて 3 時間反応したこと以外は、実施例 1 と同様の条件で反応及び後処理を行うことにより、HHTP の結晶 (純度 > 99 %) を得た。

実施例 6

20 31 重量% 過酸化水素水 33 g (0.3 モル) を用い、トリフルオロ酢酸 100 ml を用いて 3 時間反応したこと以外は、実施例 1 と同様の条件で反応及び後処理を行うことにより、HHTP の結晶 (純度 > 99 %) を得た。

発明の効果

本発明は、不安定な HHTP を簡便かつ効率的にしかも高純度にて製造し得る
25 方法であり、特に大規模な工業的製造方法としての利用価値が高い。

本発明は、従来法である、環境に有害であり HHTP と錯体を形成しやすい遷移金属化合物に代えて、HHTP と錯体を形成しない過酸化物を用いてカテコールの酸化三量化を行う方法であり、これにより簡便に高純度の HHTP を製造することができるようになった。

請求の範囲

1. カテコールと過酸化物を反応させることを特徴とする2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレンの製造方法。
- 5 2. 過酸化物が過硫酸塩である請求項1に記載の製造方法。
3. 過酸化物が過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム及び過硫酸アンモニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の製造方法。
4. 過酸化物が過硫酸アンモニウムである請求項1に記載の製造方法。
5. 過酸化物が過酸化水素である請求項1に記載の製造方法。
- 10 6. カテコール1モルに対し、過酸化物を0.5～10モル使用する請求項1に記載の製造方法。
7. カテコール1モルに対し、過硫酸塩を0.5～10モル使用する請求項2に記載の製造方法。
8. 酸の存在下で反応させる請求項1に記載の製造方法。
- 15 9. 使用する酸が硫酸又は過塩素酸である請求項8に記載の製造方法。
10. 使用する酸が50～80重量%硫酸又は50～80重量%過塩素酸水溶液である請求項8に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015865

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C37/11, 39/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C37/11, 39/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), REGISTRY (STN), CASREACT (STN), BEILSTEIN (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-118642 A (Nippon Oil Co., Ltd.), 06 May, 1997 (06.05.97), (Family: none)	1-10
A	JP 9-502164 A (The University of Leeds), 04 March, 1997 (04.03.97), & WO 94/29243 A1 & EP 703885 A1	1-10
A	JP 2003-201263 A (Sankyo Kagaku Kabushiki Kaisha), 18 July, 2003 (18.07.03), (Family: none)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 January, 2005 (21.01.05)

Date of mailing of the international search report
08 February, 2005 (08.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ' C07C37/11, 39/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ' C07C37/11, 39/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN), CASREACT (STN), BEILSTEIN (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-118642 A(日本石油株式会社), 1997.05.06 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 9-502164 A(ザ ユニバーシティ オブ リーズ), 1997.03.04 & WO 94/29243 A1 & EP 703885 A1	1-10
A	JP 2003-201263 A(三協化学株式会社), 2003.07.18 (ファミリーなし)	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.01.2005

国際調査報告の発送日

08.02.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松本 直子

4 H

9546

電話番号 03-3581-1101 内線 3443